第 3x 卷第 00 期中国有色金属学报 202x 年 00 月
Volume 3x Number 00The Chinese Journal of Nonferrous MetalsNooooooo 202x
DOI：10.11817/j.ysxb.1004.0609.202x-hhhhh

基于热力学-动力学耦合的纳米晶结构材料设计

刘峰

西北工业大学分析测试中心，西安，陕西，710072

摘要：热力学-动力学的耦合包括三个层次，即热力学稳定性、热-动力学相关性和广义稳定性。以纳米晶结构材料为例，从以上三个层次对材料设计进行了诠释和探讨，包括，同强度相关的热稳定性、同塑性相关的热-动力学相关性，以及面向高强-高塑的广义稳定性设计。

关键词：热力学；动力学；广义稳定性；纳米结构材料

Design of nanocrystalline materials based on thermo-kinetic coupling

LIU Feng

Analytical & Testing Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shanxi, 710072, PR China

Abstract: Thermodynamics coupling kinetics includes three levels, namely thermodynamic stability, thermo-kinetic correlation and generalized stability. Taking nanostructured (NC) materials as examples, material design is reinterpreted and discussed from the above three levels, including thermal stability related to strength, thermo-kinetic correlation related to plasticity, and generalized stability design aiming for high strength and high plasticity

Key words：Thermodynamics; Kinetics; Generalized stability; Nanostructured materials

Foundation item: Natural Science Foundation of China (Nos. 52130110)

Corresponding author:LIU Feng; Tel: +86-13891985103; E-mail: liufeng@nwpu.edu.cn

纳米晶合金作为结构材料得以使用的必要条件在于两点：优异的热稳定性和塑性[1]；前者保证纳米尺度，也就保证了强度，而后者同强度或纳米尺度负相关，这就形成了材料设计中的悖论。优异的热稳定性虽然代表了小尺寸和高强度，即变形时位错启动的艰难，但同时也代表位错启动后的快速运动，即低塑性。如果说提高强度的纳米化是微观组织形成时的加工硬化，微观组织变形时的加工硬化却导致塑性降低。如何在优异的热稳定性导致材料高强度的同时，维持材料优异的塑性，就是针对上述悖论的打破，也是纳米晶结构材料设计的巨大挑战。该问题的解决需要热力学和动力学的耦合[2]。

众多理论和实验结果均表明[1-16]，无论是纳米晶微观组织的形成，还是其变形机制的开发，相关动力学机制的选择完全依赖于热力学驱动力的具体情况。如何抑制晶粒长大？如何调控相变？如何设计位错演化？这分别涉及热稳定性、结构稳定性和机械稳定性，可以统称为热力学稳定性，究其根本，对应连续发生的相变或变形中的某个静态。与热力学稳定性不同，广义稳定性旨在定量评估某个相变或变形过程的进展程度[12,17-20]，

(1)

(1)

式中，ΔG^{ref} 和 Q^{ref} 以及 ΔG 和 Q 分别代表参考态和终态的热力学驱动力和动力学能垒。广义稳定性立足于热-动力学相关性[12,17-20]，是贯通成分/工艺-

基金项目：国家自然科学基金重点项目 52130110

通讯作者：刘峰，教授，博士；电话：13891985103；E-mail：liufeng@nwpu.edu.cn

组织-性能的普遍理论或规律，它等同于内涵相变热力学驱动力(化学驱动力、表面能和应变能等负驱动力[17])和动力学能垒(界面扩散、体扩散及切变)以及位错演化驱动力(流变应力、拖拽力或阻力[21,22])和能垒(位错同溶质、晶界、析出相及位错本身相互作用而体现出的位错密度变化[21,22])的数理模型。

热力学稳定性用来衡量母相在一定温度、成分和机械力作用下维持稳定的能力。广义稳定性源自于突破热力学稳定性后不同热力学驱动力和不同动力学机制的组合，显示出依赖温度、成分和机械力的热-动力学相关性。如果热力学驱动力无法突破母相的热力学稳定性，相变和变形都不能发生或持续发生；只有突破了热力学稳定性，才会进入相变或变形(位错)热-动力学的范畴。基于热-动力学耦合或协同的三个层次，即热力学稳定性、热-动力学相关性和广义稳定性，本文将诠释和探讨纳米晶结构材料设计，包括，同强度相关的热稳定性、同塑性相关的热-动力学相关性，以及面向高强-高塑的广义稳定性设计。

1 同强度相关的热稳定性设计

如前所述，热力学稳定性中，结构稳定性和机械稳定性通过相变和变形的发生来进行硬化-软化或强塑性调节，而优异的热稳定性是保证强度的最关键因素。同机械或结构稳定性不同，热稳定性属于热力学亚稳平衡[1-3]，处理对象是自发进行的系统自由能降低的晶粒长大过程。如果足够小的晶粒在一定条件下不发生明显的长大，就可以获得足够好的热稳定性；如何抑制晶粒长大并保持尽可能小的晶粒尺寸，一直是纳米晶材料设计的关键目标之一。

纳米晶合金的晶界迁移有三种典型的机制：曲率驱动机制、晶界偏析机制和溶质拖拽机制。传统观点认为，晶粒生长由曲率控制，属于动力学范畴，控制晶粒生长的晶界偏析对应于热力学机制，而溶质拖拽对应于动力学机制。经典热稳定性认为[1,2]，合金中晶粒长大的停止由晶界处溶质偏析造成，在热力学上使晶界能降低或在动力学上形成溶质拖拽或第二相颗粒钉扎。从热力学而言，热稳定性主要研究如何降低晶粒长大的驱动力，而从动力学而言，热稳定性研究如何降低晶界迁移的移动性[2]。晶界能越小，或者迁移能垒越大，热稳定性越高。晶粒生长的动力学方程和热力学稳定性判据中[23-33]如果同时考虑热力学驱动力和动力学能垒的影响，将会显示出巨大的优势。如何通过改变晶粒长大的热力学驱动力或动力学能垒[2]，而使得晶粒长大不发生或尽早停止，是热稳定性研究的终极目标。这在纳米晶金属材料中尤其重要。

2 同塑性相关的热-动力学相关性调控

结构稳定性和机械稳定性分别衡量母相发生相变和变形的能力。相变发生所需的热力学驱动力越大，相变越难被启动，而启动后的动力学能垒越小。变形发生所需的流变应力越大，启动位错越难，启动后位错运动越快；或者说，给定应变下，流变应力越大意味着越难发生的变形和越慢的位错自由运动[22]。热力学稳定性与热-动力学相关性存在着连锁式效应，即，突破热力学稳定性后才能体现热-动力学相关性。将相变和变形统一考虑，提升材料塑性的基本逻辑就是[12,18]，不断突破热力学稳定性后，建立新格局下的热-动力学相关性。

2.1 相变和变形中的热-动力学相关性

纳米晶组织的形成途经多种多样[1]，究其热-动力学根本，无怪乎两种手段，即均质形核引发的非自发相变，以及大塑性变形诱发的位错等缺

陷演化。形核和长大是相变或变形的基本单元，无所谓自发或非自发过程，形核发生等同于母相热力学稳定性的突破。所谓的自发相变，驱动力天生具备。非自发相变中形核要克服的包括热力学（譬如，应变能和表面能等负驱动力）和动力学（即，达到临界晶核尺寸需要的临界形核功 ΔG^*），随后和自发类似。如图 1 中蓝色线所示，如果自发，从左到右，$\Delta G<0$，Q 首先对应临界形核功，即动力学能垒，随后有效晶核生长时 Q 则对应扩散激活能；如图 1 中褐/红色线所示，如果非自发，从右到左，首先外界施加能量突破界面能和应变能等负驱动力，随后突破动力学能垒 Q'（对应新的 ΔG^*）来满足临界晶核。可见，非自发形核相比自发形核，往往需要更高的 ΔG^I 且形核率更大。根据热-动力学相关性，非自发形核的临界形核功必然小于自发的情形（见图 1 中 Q 和 Q'），即，形核越难发生，需要的热力学驱动力越大，临界形核功却越小，形核率越高。极端情况下，非自发形核导致的纳米晶组织对应的强度远大于自发形核引发的微观组织[1]，这来自于热力学驱动力更高（ΔG^I>.>ΔG）。

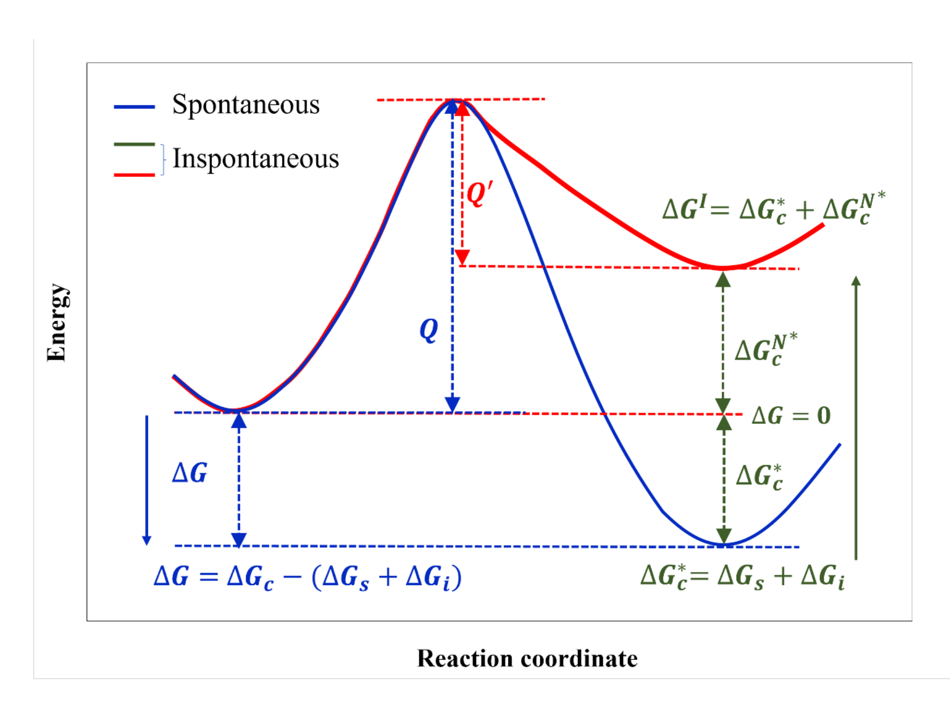


Fig 1 自发与非自发相变的热-动力学态势图

如上所述，非自发形核后的生长过程往往很快在某些极端情况下，纳米晶组织的形成往往是极高的形核率同受限制生长综合作用的结果[1]。譬如，晶粒细化可以通过再结晶和纳米化等相变或变形来实现。再结晶发生时，热力学驱动力随变形程度的增加而增加，而变形导致晶体缺陷体积分数的增加加速了晶核生长所必需的扩散过程，即晶界或晶格扩散激活能的降低[34]；虽然储存的变形能可以提供足够高的热力学驱动力，但储存在晶粒中的晶体缺陷导致足够低的动力学能垒。对于给定的体系，无论变形有多严重，都只能获得有限的晶粒尺寸，同时提升的形核率和长大速率不能导致晶粒尺寸的持续减小。同样，在通过球磨、高温高压等方法实现纳米化的过程中[1]，变形越剧烈，得到组织的晶粒尺寸越小；当变形达到一定程度后，晶粒尺寸趋于稳定。究其原因，晶粒细化到一定程度后，界面面积会大幅增加，产生额外的负驱动力（即应变能和界面能）来抑制位错的持续滑移。可见，变形导致

位错演化的热力学驱动力增加和动力学能垒减少，最终抑制了位错在晶粒中的继续增殖和扩展。此类驱动力和能垒的互斥关系同描述位错热-动力学的 Olsen-Cohen 模型[35,36]相一致。根据经典位错理论[21,22,37]，强度体现位错的形核或增殖，而塑性通常与位错的生长或滑移有关。强度与位错密度 ρ 的关系表明，ρ 的增大需要流变应力的增大来抵消位错相互作用产生的内阻，这对应于位错滑移ΔG 的增加[22]，而提升的ΔG 总是对应降低的 Q，体现为位错运动速率的提升。纳米晶组织的形成和变形均被认为是高热力学驱动力和低动力学能垒的典型组合该强塑性互斥关系反映了位错演化的热-动力学相关性[21]。

2.2 热−动力学相关性的不同格局

根据热-动力学相关性，塑性取决于某种缺陷的机械稳定性难以被突破的程度，越难被突破，强度越高，但塑性越小。受限于热-动力学相关性，纳米晶材料的高强低塑现象起源于突破热力学稳定性后没有兼顾动力学能垒。如果要实现以上兼顾，可以通过复杂的加工工艺设计晶粒和界面进而形成不同的非均质微结构，如双峰[14]、片层[15]和梯度结构[16]，这些结构不均匀性导致非均匀变形，从而产生陡峭的应变梯度[13,38]，减缓了位错滑移，允许更多的位错在晶粒内部相互作用和增殖，从而实现应变硬化。与大驱动力小能垒的纳米化形成均匀纳米结构相比，这些非均质结构的形成可以认为是大驱动力和大能垒的组合，其变形同样涉及在高流变应力下相对抑制的位错演化[1,14,15,16,39-42]，同样对应于大驱动力和大能垒。突破热力学稳定性后，通过实现大动力学能垒的位错演化而建立新的热-动力学相关性框架，是纳米晶材料增塑的最直接手段。这同最近作者提出的热-动力学配分[17]是一致的，即热-动力学配分参量体现热动力学相关性的格局。

近年来，在形成非均质纳米晶微结构的众多机制中，连续形成多尺度同类或不同类缺陷逐渐变得越来越具备竞争力和吸引力，这主要源于形成多尺度缺陷时热力学驱动力和动力学能垒的连续演化[16-18,20]。形成微观组织时，不同级别热力学驱动力的复合或集成对应微观组织变形时的屈服强度，而形成多尺度缺陷需要克服的多级别动力学能垒对应微观组织变形的不同阶段，即，以较高 Q 形成的缺陷对应较大 Q 的位错演化，以最大ΔG 形成的缺陷往往驻扎在变形的最末端提供可能的应变。可以通过调整微观组织中不同结构或机械稳定性的缺陷来调整微观组织变形时的塑性。因此，塑性大小取决于不同热-动力学相关性格局或热-动力学配分[17]的共存或连续性发生。

3 面向高强高塑的广义稳定性设计

热力学和动力学是指导相变调控的关键理论，相变的热力学驱动力和动力学能垒决定微观组织[43]。相对而言，大驱动力和大能垒的相变组合必然导致更为优异的组织形貌。譬如，晶粒细化、高固溶度、晶体缺陷增多等更能发挥固溶强化、沉淀强化、位错强化和晶界或亚晶强化等强化机制，进一步提高屈服强度。变形机理或位错热-动力学是决定强塑性的关键理论，抗拉强度和塑性取决于整个加工硬化阶段中位错演化的热力学驱动力和动力学能垒[22]。相对而言，大驱动力和大能垒组合对应的微观组织在变形时能更有效地阻碍位错运动，促进位错增殖，通过提高加工硬化率，在获得高抗拉强度的同时也维持不错的塑性。如果通过成分及工艺设计实现相变的热力学驱动力和动力学能垒的同时提升，那么形成的微观组织在加工硬化阶段对应位错演化的驱动力和能垒也会同时提升，表现为强度和塑性的同时提升。此类从加工过程到力学性能的设计离不开广义稳定性（或热-动力学配分）概念的提出与合理应用

[12,17-20]。

3.1 纳米晶组织涉及的广义稳定性

形核与生长共同作用，才会产生有效的相变分数；根据图 1，结合文献[17]的阐述，自发相变往往发生于近平衡条件，且非均质形核占据主导；而非自发相变往往发生于远平衡条件，且均质形核占据主导。纳米晶组织的形成需要统一考虑均质形核和生长，得到相变过程中的有效驱动力和能垒的演化如下：

(2)

(3)

式中，可以将 ΔG^{strain}、ΔG^{inter} 和任何抑制相变的能量(譬如，抑制凝固或扩散型固态相变的溶质拖拽效应[44,45]等)集成起来，定义为所谓的负驱动力，ΔG^{S}，其随着相变分数 f 增加而增加，但是在给定相变和给定条件下保持不变；Q_b 是溶质扩散或体扩散的动力学能垒；界面扩散激活能 Q_m 由于同时作用于形核和长大，为简便起见，可以合理忽略。同文献[17]类似，综合考虑形核与长大，可得非自发相变的热-动力学相关性，

(4)

式中，ΔG^{chem} 特指 f=0 时的情况[17]。

可见，热-动力学相关性旨在定量联系 ΔG 和 Q。结合式(1)和(4)并遵循类似的推导[17]，纳米晶组织形成过程的广义稳定性可表示如下，

(5)

据此可知，广义稳定性等价于来自于动力学能垒的归一化贡献减去来自于热力学驱动力的归一化贡献；如果前者的贡献大于后者，广义稳定性提升而体系趋于软化，如果前者的贡献小于后者，广义稳定性降低而体系趋于硬化。同样，纳米晶组织变形时位错演化的广义稳定性可得如下[12,17]，

(6)

式中，Q_y 和 ΔG_y 分别对应于式(1)中的 Q^{ref} 和 ΔG^{ref}。当位错移动超过平均自由程 l 时，会发生湮灭，其湮灭率强烈依赖于平均迁移速率 v，并且位错会与可动位错产生相互作用[21,22]。足够大的湮灭率使得较大的 v 和总体位错密度 ρ 与较小的可动位错密度 ρ_m 相关联。如此，较低的临界分切应力意味着启动位错形核与滑移必须的流变应力或驱动力降低，但 ρ_m 会相应升高，随即带来更好的塑性，这就是所谓的小驱动力大能垒。随变形进行，总体位错密度的提升导致临界分切应力的提升，这提高了位错的形核和滑移速率，但同时也导致 ρ_m 的降低，即塑性的降低，这就是所谓的大驱动力小能垒。

同时增大 ρ 和减小 ρ_m 对应于增加位错演化的 ΔG 但减小 Q。尽管热-动力学相关性天生存在，但如果 Q 伴随 ΔG 提升并没有足够降低，位错增殖()相比位错湮灭()有可能存在优势，可动位错密度有可能提升（或至少不降低），塑性也会相应提升（或至少不降低）。该逻辑的核心在于，让位错的启动（形核）变得更艰难，但位错的传播（滑移或生长）更持久更缓慢。利用式(6)，可以评估位错形核带来的能量聚集以及位错滑移带来的能量耗散；能量提升或降低的越缓慢，加工硬化或软化也就越持久。

几乎所有的实现了所谓“强塑性同时提升”的材料设计策略均符合上述逻辑，譬如，双相双峰纳米晶组织[10-12,46]、纳米结构中的纳米析出相[47,48]、纳米孪晶界[40]等。根据广义稳定性的定义，大驱动力小能垒组合对应大强度小塑性组合，也

即对应小的广义稳定性。因此，通过设计大驱动力大能垒的微观组织形成过程，就可以在不牺牲强度的同时提升位错演化的能垒，相应的广义稳定性也会提升。这就是优化材料强塑性的热-动力学方法，该方法的执行需要深刻理解和熟练运用相变和变形中的形核和生长。

3.2 基于形核-生长的硬化-软化

纳米晶金属及合金常有偏离 Hall-Petch (HP)关系的报道[49]；先前的研究将该软化行为归因于晶界-中和型(grain boundary-mediated)机制，如晶界迁移、晶界滑动或晶粒旋转，这得到实验和 MD 模拟的支持[50-52]。根据变形热-动力学，导致偏离 HP 关系的原因应该是：达到临界晶粒尺寸后，变形机制由位错滑移型转变为晶界-中和型[53]，也就是说，一旦流变应力无法提供足够激发位错再启动（形核）的热力学驱动力，具有相对较小热力学稳定性且对应较大动力学能垒的晶界-中和型（生长）机制发生并导致软化。上述同 HP 关系的偏离可通过调整晶界-中和型机制来得以恢复，譬如，具有本征热稳定性晶界的纳米晶合金即便在达到临界尺寸后，依旧发生硬化，这归因于晶界-中和型（生长）机制[49-52]被抑制而扩展不全位错（形核）机制开始控制变形[53]。由于伴随晶界偏析导致晶界饱和的晶粒长大属于典型的小驱动力大能垒过程，会导致热力学稳定性足够高的晶界，进而完全压制晶界-中和型机制（生长）的发生，只能触发位错演化（形核），这就体现为硬化(即大驱动力小能垒的行为)[54]。可见，选择不同的相变或变形机制对应着调配不同格局下的热-动力学相关性，这对应着通过成分和工艺设计来调控热力学驱动力和动力学能垒，其目的是调控热力学稳定性和广义稳定性进而调整硬化和软化的平衡。

基于热力学稳定性和广义稳定性的材料设计旨在设计形核与长大，分别对应提高和耗散能量，也就是说，形核聚集能量，生长释放能量。同自发相变相比，非自发相变天生不具备热力学驱动力，需要外加能量来满足相变要求，所以，它属于能量聚集后的耗散过程。相变越难发生，外加的能量越多，相变过程中能量聚集相比能量耗散也就会越加显著。根据平衡相图，越偏离平衡的相变，外加能量越多，相变越趋向于能量聚集而不是耗散，即外加能量超越了相变本身的能量耗散，超越的越多，形核相比生长占据份额越大，甚至是单纯的形核，或单纯的硬化。由于热-动力学相关性的存在，单一相变中形核生长此消彼长，形核越强，热力学驱动力越大且相变进行越快。如何设计新的相变，使其相比原来的相变属于更难发生且发生更慢，这便需要广义稳定性的加持。

对于相变而言，式(1)可用来衡量相变中加工硬化的可持续性，譬如，形核带来的较高的能量聚集被生长较慢地耗散，最终呈现能量以较慢的速度连续提升；这就是较持久的加工硬化，反之亦然。变形属于非自发过程，越难发生的变形，外加能量越高，同时，位错形核越优于生长，体现为强度越大但塑性越差，加工硬化越短暂，甚至没有；反之亦然。譬如，提高拉伸时的应变率相当于提高了让变形发生的外加能量，位错形核相比滑移更优越，体现为屈服强度提升但塑性降低。可见，形核生长的天生互斥在变形中依旧存在，也就是业界常说的强塑性互斥。如式(6)所示，强塑性的同时提升等同于大驱动力和大能垒的兼顾，这完全等同于“尽量提升驱动力使得形核加剧而提高体系能量，同时提高生长能垒让能量提升的过程更持久”。最让业界接受的说法是，如何开发不同的变形机制，让加工硬化持续不断地进行下去。

3.3 基于广义稳定性的材料设计

就纳米晶结构材料涉及的非自发过程而言，

热力学稳定性决定了启动相变或变形的外加能量，热力学稳定性越高，相变或变形完成后体系能量提升越大。热-动力学相关性体现形核与生长的天生互斥，如何让形核与生长分开，是打破该互斥的最佳手段。广义稳定性则定量评估体系能量提升的过程快慢。基于此，从形核和生长的角度来研究相变或变形中的加工硬化，给纳米晶结构材料设计提供了最直接的思路和抓手。一句话总结，尽可能设计高难度的形核事件，并使生长尽可能发生下去，越慢越好。这其实就是大驱动力大广义稳定性(大能垒)设计策略[12]。设计广义稳定性从动力学而言，在于设计能垒，从热力学而言，则在于设计驱动力或负驱动力，譬如，界面能和应变能。值得一提的是，卢等提出的纳米共格孪晶界强韧化[40]，就是将热力学和动力学，将热力学稳定性和动力学能垒主导的广义稳定性运用到极致的体现。将形成微观组织的成分和工艺毕其功于热-动力学，从广义稳定性出发可以对形核和长大做如下区别，进而实现大热力学驱动力和大广义稳定性设计。

首先，如图 1 所示，只有足够的驱动力才能让体系实现有效形核，随后相变驱动力通过有效晶核（即克服临界形核功）从形核贯通至生长，而生长便在该驱动力下通过克服其动力学能垒而自发进行。热力学驱动力可贯通形核和长大，但生长的动力学能垒起源不同。大概包括两种情况：（I）形核传递驱动力给生长，生长尽量设计大能垒，譬如，非均质纳米晶材料[13-16,38]、动态再结晶[55-57]、共格纳米析出相[58-60]和非晶纳米化[1,2]等，均是通过设计成分和工艺，在保证大热力学驱动力前提下尽可能提升扩散能垒，来保障大的广义稳定性；再譬如，多个形核传递驱动力给多个生长过程的共生，进而通过缺陷之间的交互作用提升能垒，达到提升广义稳定性的目的[12]。（II）扩散/切变统一，典型如贝氏体相变，切变机制的形核辅助以扩散机制的生长，属于非自发形核配合自发长大的相变。根据最新研究[61]，完全可以通过设计相变温度和时间，来实现热力学驱动力和广义稳定性的最佳组合，得到纳米贝氏体组织。上述两类情况，究其根本，在于保证尽可能大的 ΔG^{chem} 前提下，提升式（5）中的动力学能垒 Q。

其次，如图 1 所示，综合考虑形核与长大时，界面能和应变能必须兼顾，但二者对形核和长大驱动力的贡献不同，也即，界面能和应变能同形核和长大的关系随相变进行有所不同。在形核初期，界面能同形核直接相关，而通常应变能对形核阶段的影响远小于界面能，必须是生长加持后或相变完成后，界面能的影响逐步为应变能所取代[62]。根据式（5），如何通过设计界面能和应变能而实现：形核大驱动力（小能垒）而生长小驱动力（大能垒），是实现大驱动力-大广义稳定性的捷径；大概包括两种情况：（I）小界面能和大应变能。譬如，共格析出相变时[40,60]，共格给予小界面能，从而使得形核大驱动力保证高形核率，与此同时小界面能对应大应变能，导致生长驱动力逐渐降低；如此满足大驱动力-大广义稳定性。究其根本，在于同时降低式（5）中的 ΔG^{*} 和

$\Delta G^{chem}-f\Delta G^{S}$。（II）小界面能和新的缺陷能。譬

如，共格纳米析出相变时，小界面能和大应变能是绝对互斥存在的，然而，成分设计出的极小错配度在满足小界面能的同时也给予极小的应变能[48]，如果通过形成新的晶体缺陷（譬如，反相畴界[48]）作为负驱动力来消耗生长驱动力，保证

$\Delta G^{chem}-f\Delta G^{S}$的减小，同样满足大驱动力-大广义稳定性。

另外，根据热-动力学相关性，热力学驱动力和动力学能垒互斥，因此不可能实现单一相变或变形的大驱动力和大能垒。单独考虑形核或长大旨在造成热-动力学相关性表现形式的不同；大概包括两种情况：（I）如图 1 所示，强烈的非自发相变中，马氏体相变形核的驱动力足够大而能垒足够小因此可认为是形核控制的相变；将式（5）中的 ΔG^{*}和 Q 替代为马氏体相变开始和结束时的形核能垒，通过降低式（5）中的 Q，就可以使马氏体相变进行的更为完全，即马氏体纳米层片更细小[63]。（II）图 1 还表明，强烈的自发相变中，借助非均质形核和非热形核，通过降低界面能和临界形核功来体现大驱动力的等价效果，可以在高形核率的前提下，借助体积扩散控制生长，实现大驱动力形核和大能垒生长进而满足大驱动力-大广义稳定性，譬如，非晶纳米复合材料制备和共格纳米析出相等[58-60，64-67]都是形核和生长分开的典型案例。

4 结论

纳米晶结构材料设计包括三个层次，同强度相关的热稳定性、同塑性相关的热-动力学相关性，以及面向高强-高塑的广义稳定性设计。基于广义稳定性，可以借助多尺度晶体缺陷实现热-动力学贯通性：基于晶体缺陷的突破，针对晶体缺陷的压制，以及后续变形中缺陷的再启动。屈服强度取决于突破晶体缺陷的热力学存在，塑性取决于形成晶体缺陷的动力学过程，而变形中被压制缺陷的再启动会进一步提供塑性。无论连续发生的多个相变或变形过程，都属于不同级别热-动力学组合的延续，其目的在于，实现热-动力学相关性格局的突破，并把先进的热-动力学组合传递下去。

REFERENCES

[1] GLEITER H. Nanocrystalline materials [J]. Progress in Materials Science, 1989, 33(4): 223-315.

[2] PENG H R, GONG M M, CHEN Y Z, et al. Thermal stability of nanocrystalline materials: thermodynamics and kinetics [J]. International Materials Reviews, 2017, 62(6): 303-333.

[3] LIU F, KIRCHHEIM R. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1): 385-391.

[4] HILLERT M. On the theory of normal and abnormal grain growth [J]. Acta Metallurgica, 1965, 13(3): 227-238.

[5] DARLING K A, VANLEEUWEN B K, SEMONES J E, et al. Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(13): 4365-4371.

[6] DARLING K A, TSCHOPP M A, VANLEEUWEN B K, et al. Mitigating grain growth in binary nanocrystalline alloys through solute selection based on thermodynamic stability maps [J]. Computational Materials Science, 2014, 84: 255-266.

[7] DARLING K A, VANLEEUWEN B K, KOCH C C, et al. Thermal stability of nanocrystalline Fe–Zr alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(15): 3572-3580.

[8] CHEN Z, LIU F, YANG X Q, et al. A thermokinetic description of nanoscale grain growth: Analysis of the activation energy effect [J]. Acta Materialia, 2012, 60(12): 4833-4844.

[9] DARLING K, VANLEEUWEN B, SEMONES J, et al. Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 4365-4371.

[10] HUANG L, LIN W, LIN B, et al. Exploring the concurrence of phase transition and grain growth in nanostructured alloy [J]. Acta Materialia, 2016, 118: 306-316.
[11] HUANG L, LIN W, WANG K, et al. Grain boundary-constrained reverse austenite transformation in nanostructured Fe alloy: Model and application [J]. Acta Materialia, 2018, 154: 56-70.
[12] HUANG L, LIN W, ZHANG Y, et al. Generalized stability criterion for exploiting optimized mechanical properties by a general correlation between phase transformations and plastic deformations [J]. Acta Materialia, 2020, 201: 167-181.
[13] MA E, ZHU T. Towards strength–ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructures in metals [J]. Materials Today, 2017, 20(6): 323-331.
[14] WANG Y, CHEN M, ZHOU F, et al. High tensile ductility in a nanostructured metal [J]. Nature, 2002, 419(6910): 912-915.
[15] WU X, YANG M, YUAN F, et al. Heterogeneous lamella structure unites ultrafine-grain strength with coarse-grain ductility [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(47): 14501-14505
[16] LU K. Making strong nanomaterials ductile with gradients [J]. Science, 2014, 345(6203): 1455-1456.
[17] HE Y Q, SONG S J, DU J L, et al. Thermo-kinetic connectivity by integrating thermo-kinetic correlation and generalized stability [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 127: 225-235.
[18] WANG T L, LIU F. Optimizing mechanical properties of magnesium alloys by philosophy of thermo-kinetic synergy: Review and outlook [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10: 326-355.
[19] PENG H R, LIU B S, LIU F. A strategy for designing stable nanocrystalline alloys by thermo-kinetic synergy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 43: 21-31.
[20] ZHANG Y., PENG H R, HUANG LK, et al. Materials design by generalized stability[J/OL]. Journal of Materials Science & Technology [J], 2023, 147: 153-164.
[21] ARGON A. Strengthening mechanisms in crystal plasticity [M]. Oxford University Press on Demand, 2007.
[22] KOCKS U F, ARGON A S, ASHBY M F. Thermodynamics and Kinetics of Slip [J]. Progress in Materials Science, 1975, 19: 1-281.
[23] KRILL C E, CHEN L Q. Computer simulation of 3-D grain growth using a phase-field model [J]. Acta Materialia, 2002, 50(12): 3057-3073.
[24] NATTER H, SCHMELZER M, LOFFLER M S, et al. Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time X-ray diffraction [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(11): 2467-2476.
[25] LAI J K L, SHEK C H, LIN G M. Grain growth kinetics of nanocrystalline SnO2 for long-term isothermal annealing [J]. Scripta Materialia, 2003, 49(5): 441-446.
[26] VANDERMEER R A, HU H. On the Grain-Growth Exponent of Pure Iron [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(9): 3071-3075.
[27] GANAPATHI S K, OWEN D M, CHOKSHI A H. The kinetics of grain-growth in nanocrystalline copper [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(12): 2699-2704.
[28] RABKIN E. On the grain size dependent solute and particle drag [J]. Scripta Materialia, 2000, 42(12): 1199-1206.
[29] LIU F, YANG G C, WANG H F, et al. Nano-scale grain growth kinetics [J]. Thermochimica Acta, 2006, 443(2): 212-216.
[30] LIU K W, MUCKLICH F. Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying [J]. Acta Materialia, 2001, 49(3): 395-403.

[31] HOLM E A, FOILES S M. How grain growth stops: a mechanism for grain-growth stagnation in pure materials [J]. Science, 2010, 328(5982): 1138-1141.
[32] LIU F, KIRCHHEIM R. Grain boundary saturation and grain growth [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(6): 521-525.
[33] BURKE J E, TURNBULL D. Recrystallization and Grain Growth [J]. Progress in Metal Physics, 1952, 3: 220-292.
[34] CHRISTIAN J W. The theory of transformation in metals and alloys, part II [M]. Oxford: Pergamon Press, 2002.
[35] KAUFMAN L, COHEN M. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations [J]. Progress in Metal Physics, 1958, 7: 165-246.
[36] OLSON G B, COHEN M. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations [J]. Journal of the Less Common Metals, 1972, 28: 107-118.
[37] G.I. Taylor, The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I. Theoretical [J]. Proceedings of the royal society A, 1934, 145: 362–387.
[38] WU X L, ZHU Y T. Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties [J]. Materials Research Letters, 2017, 5(8): 527-532.
[39] FANG T H, LI W L, TAO N R, et al. Revealing extraordinary intrinsic tensile plasticity in gradient nano-grained copper [J]. Science, 2011, 331(6024): 1587-1590.
[40] LU K, LU L, SURESH S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale [J]. Science, 2009, 324(5925): 349-352.
[41] HOHENWARTER A, VOLKER B, KAPP M W, et al. Ultra-strong and damage tolerant metallic bulk materials: A lesson from nanostructured pearlitic steel wires [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 33228.
[42] AMES M, MARKMANN J, KAROS R, et al. Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials [J]. Acta Materialia, 2008, 56(16): 4255-4266.
[43] WANG K, ZHANG L, LIU F. Multi-scale modeling of the complex microstructural evolution in structural phase transformations [J]. Acta Materialia, 2019, 162: 78-89.
[44] WU P, ZHANG Y, HU J, et al. Generalized stability criterion for controlling solidification segregation upon twin-roll casting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 134: 163-177.
[45] CHEN H, BORGENSTAM A, ODQVIST J, et al. Application of interrupted cooling experiments to study the mechanism of bainitic ferrite formation in steels [J]. Acta Materialia, 2013, 61(12): 4512-4523.
[46] LIU F, HUANG L, CHEN Y. Concurrence of Phase Transition and Grain Growth in Nanocrystalline Metallic Materials [J]. Acta MetallurgicaSinica, 2018, 54(11): 1525-1536.
[47] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys [J]. Science, 2018, 362(6417): 933-937.
[48] JIANG S, WANG H, WU Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation [J]. Nature, 2017, 544(7651): 460-464.
[49] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(4): 427-556.
[50] SHAN Z W, STACH E A, WIEZOREK J M K, et al. Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel [J]. Science, 2004, 305(5684): 654-657.

[51] WANG L, TENG J, LIU P, et al. Grain rotation mediated by grain boundary dislocations in nanocrystalline platinum [J]. Nature Communications, 2014, 5: 4402.

[52] RUPERT T J, GIANOLA D S, GAN Y, et al. Experimental observations of stress-driven grain boundary migration [J]. Science, 2009, 326(5960): 1686-1690.

[53] PETCH N J. The Cleavage Strength of Polycrystals [J]. Journal of the Iron and Steel Institute, 1953, 174(1): 25-28.

[54] PENG H R, JIAN Z Y, LIU C X, et al. Uncovering the softening mechanism and exploring the strengthening strategies in extremely fine nanograined metals: A molecular dynamics study [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 109: 186-196.

[55] MATSUMURA Y, YADA H. Evolution of ultrafine-grained ferrite in hot successive deformation [J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1987, 27(6): 492-498.

[56] WENG Y. Ultra-fine grained steels [M]. Springer Science & Business Media, 2009.

[57] YADA H, LI C M, YAMAGATA H. Dynamic γ→α transformation during hot deformation in iron–nickel–carbon alloys [J]. ISIJ International, 2000, 40(2): 200-206.

[58] ARDELL A J. Precipitation hardening [J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16(12): 2131-2165.

[59] GLADMAN T. Precipitation hardening in metals [J]. Materials Science and Technology, 1999, 15(1): 30-36.

[60] JIANG S H, XU X Q, Li W, et al. Strain hardening mediated by coherent nanoprecipitates in ultrahigh-strength steels [J]. Acta Materialia, 2021, 213: 116984.

[61] ZHANG Y, HE Y Q, ZHANG Y Y, et al. Bainite transformation and generalized stability [J]. Scripta Materialia, 2023, 227: 115311.

[62] MARTIN J W, Precipitation Hardening [M]. 2nd ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998.

[63] HONG M, WANG K, CHEN Y, LIU F. A thermo-kinetic model for martensitic transformation kinetics in low-alloy steels [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 763-767.

[64] LIU F, YANG G. Effect of microstructure and γ′ precipitate from undercooled DD3 superalloy on mechanical properties [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(13): 2713-2719.

[65] LIU F, YANG G C. Rapid solidification of highly undercooled bulk liquid superalloy: recent developments, future directions [J]. International Materials Reviews, 2006, 51(3): 145-170.

[66] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties [J]. Acta Materialia, 2016, 102: 187-196.

[67] WU Y, MA D, LI Q K, et al. Transformation-induced plasticity in bulk metallic glass composites evidenced by in-situ neutron diffraction [J]. Acta Materialia, 2017, 124: 478-488.